Über die Anwesenheit von nichtanorganischen Substanzen und von Gasen in sächsischen Pechsteinen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Martin Popp

aus **Cunersdorf.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

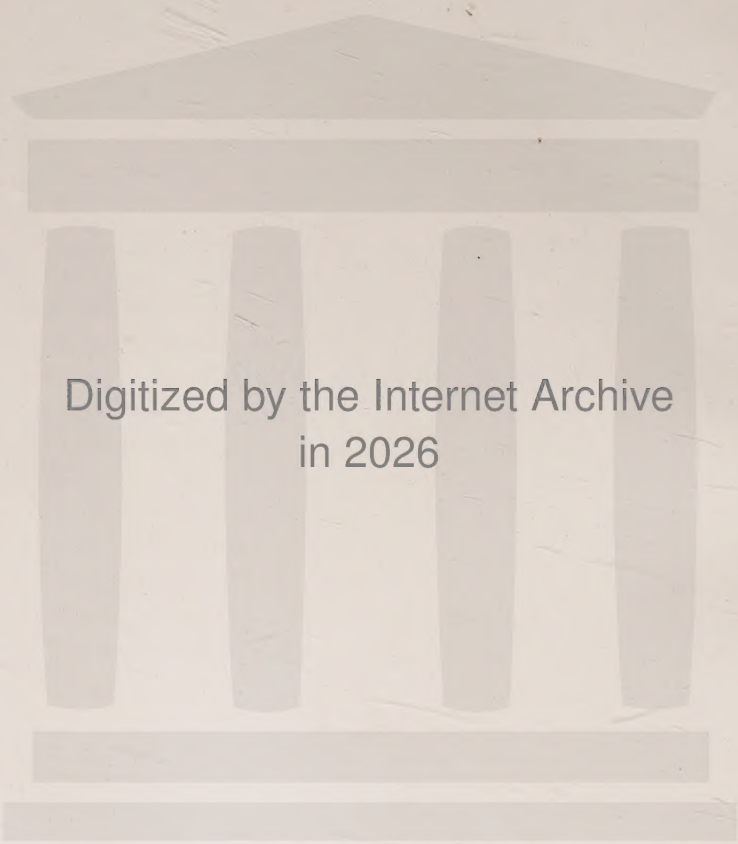
Zirkel und Le Blanc.

Leipzig, den 30. Januar 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Meiner lieben Mutter.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0159

Schon frühzeitig wurde die Gegenwart von organischen Substanzen[1]) in Mineralkörpern erkannt. Durch das Studium der Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse in den Mineralien wurde dieser Nachweis erbracht; denn die Flüssigkeitseinschlüsse stellen unter anderem oft flüssige Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe dar. So fand Davy[2]) im Bergkristall von Gardette (Dauphiné) einen Flüssigkeitseinschluß vom Aussehen des Leinöls mit naphthaähnlichem Geruch. Brewster[3]) wies in den Flüssigkeitseinschlüssen der brasilianischen Topase 2 Liquida nach, die er für Kohlenwasserstoffe hielt. Die eine der beiden Flüssigkeiten, den Brewsterlinit, erklärte N. v. Nordenskiöld[4]) für einen der Naphthagruppe zugehörigen Kohlenwasserstoff. Chas. L. Reese[5]) berichtet von einem Flüssigkeitseinschluß von Petroleum in Quarzkristallen. In ähnlicher Weise fanden J. Schneider[6]) und Delesse[7]) daß die Quarze vieler Granite und Bergkristalle kohlenstoffhaltige und bituminöse Substanzen enthalten.

Ferner gab die Frage nach der natürlichen Färbung der Mineralien Veranlassung zu eingehenden Untersuchungen. Vielfach führte man das färbende Prinzip auf organische Substanzen zurück, und in der Tat ergaben die mannigfaltigen Ermittelungen über die chemische Natur derselben, daß sie in zahlreichen Fällen aus geringen Mengen

---

[1]) Für „nicht-anorganisch" ist im folgenden der Ausdruck organische Substanz gesetzt.

[2]) Ann. chim. phys. **21,** 1822, 144.

[3]) Edinb. philos. journ. 1823, 9.

[4]) N. Jahrbuch f. Min. 1888, I. 242.

[5]) J. Am. Chem. Soc. **20,** 795.

[6]) Pogg. Ann. **96,** 1855, 282.

[7]) Bull soc. géol. de France II., sér. **15,** 1858, 334 ff.

von Kohlenwasserstoffen, besonders bituminösen Stoffen bestehen. Die Annahme, daß organische Substanz die Ursache der Färbung sei, stützte sich auf die Tatsache, daß beim Erhitzen des Minerals fast immer Entfärbung eintrat, die bisweilen mit einem empyreumatischen Geruch, mit Gewichtsabnahme und dem Auftreten von oft bestimmbaren Mengen CO_2 verbunden war. So hat Wyroubo ff in seiner Arbeit: „Sur les substances colorantes des fluorines“[1]) nachgewiesen, daß die meisten gefärbten Flußspate 0,009% bis 0,015% C und 0,002—0,004% H enthielten. Forster[2]) gibt an, daß die Färbung des Rauchtopases auf C- und N-haltige Substanzen zurückzuführen sei. B. Lewy[3]) fand im grünen Smaragd 0,12% organische Substanz und Tournet[4]) führt die Farbe einiger der Siliciumgruppe angehörenden Edelsteine auf flüchtige Kohlenwasserstoffe zurück. Die braunen Desmine und Chabarite von Arendal und Striegau (Schlesien) sind nach Websky[5]) ebenfalls durch organische Substanz gefärbt. Bei der Destillation ergeben die schlesischen Chabasite geringe Mengen einer Teersubstanz. Delesse[6]) legte in einer umfassenden Arbeit dar, daß Stickstoff und organische Substanzen in der Erdrinde weit verbreitet sind, sowohl in Mineralien als auch in Gesteinen. Über die Natur des färbenden Prinzips im dunkelblauen Steinsalz von Staßfurt und in einigen anderen Mineralien herrscht z. Z. noch Unsicherheit. Während Weinschenk[7]) die Färbung durch organische Stoffe gänzlich

---

[1]) Bull. soc. des naturalistes de Moscou **39,** 120, 1866 u. **40,** 228; Bull. soc. chim. 1866, V, 334 ff.

[2]) Mitt. naturf. Gesellsch. Bern 1871, 129; Pogg. Ann. **143,** 173.

[3]) Ann. chim. phys. III sér., **53,** 1858, 5.

[4]) Pogg. Ann. **117,** 1862, 653.

[5]) Gesellsch. naturf. Freunde Berlin, 15. Mai 1877.

[6]) „Recherches de l'azote et des matières organiques dans l'écorce terrestre“. Ann. des mines V sér., **18,** 1860, 151 ff.

[7]) Zeitschr. deutsch. geol. Ges. **48,** 1896., 704; Z. anorg. Chem. **12,** 375; Tscherm. Min. Mitt. **19,** 1900, 144; Zeitschr. f. Kristallogr. 1897, **28,** 135. Vergl. ferner Königsberger, Tscherm. Min. Mitt. **19,** 148; Nabl, ebenda 273.

negiert, zeigten Kraatz-Koschlau und L. Wöhler[1]), daß dieselbe z. T. rein organischen, z. T. anorganischen und z. T. beiderlei Ursprungs sein kann. So wird die dilute Färbung im Anhydrit, Cölestin, Rauchtopas, Flußspat, Zirkon und Topas als durch organisches Pigment hervorgebracht angenommen.

Von großem Interesse ist vor allem der Nachweis von organischen Substanzen in Eruptivgesteinen. Die vorwiegend glasig erstarrten vulkanischen Effusivgesteine, die Pechsteine und Obsidiane, die man früher für homogene Mineralien hielt, sind namentlich mehrfach daraufhin untersucht worden. So berichtet Knox in seinen: „Expériences et observations sur le Pechstein de Newry et ses produits“[2]), daß er bei der Destillation desselben etwa 0,03 % eines eigentümlichen, organischen Stoffes erhalten habe, den er mit einer Auflösung von Nikotin in Steinöl vergleicht. Er besaß den Geruch nach Tabaksschmirgel, schwamm auf Wasser und roch beim Entzünden wie Steinöl. Jenen mystischen Stoff fand er auch im Pechstein von Arran wieder. Ficinus[3]) untersuchte den schwarzen Pechstein von Meißen bezüglich des von Knox gefundenen Bitumens. Er erhielt bei der Destillation etwa 0,06 eines gelbbräunlichen, etwas ammoniakalischen Wassers, das den Geruch des Saftes in Tabakspfeifen besaß. Damour[4]) berichtet von ähnlichen Ergebnissen bei Untersuchungen von 11 Pechsteinvarietäten, desgleichen Scheerer[5]). Delesse[6]) gelang es in plutonischen und vulkanischen Gesteinen, so auch in Pechsteinen und verwandten Gesteinsgläsern (Obsidian), organische Materien und Stickstoff in bestimmbaren Mengen nachzuweisen. In

[1]) K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, ebenda **18,** 1899, 304 und 447.

[2]) Ann. chim. phys. **22,** 1823, 44; vorher veröffentlicht in den Philosoph. Transactions 1822.

[3]) Schweiggers Journal **37,** 1823, 37.

[4]) Berzelius, Jahresber. **21,** 188; Ann. des mines **17,** 209.

[5]) Liebig, Poggendorff und Wöhler, Handwörterbuch der Chemie 1854, 105.

[6]) Ann. des mines (5), **18,** 1860, 257 ff.

manchen Obsidianen konnte Knox[1]) einen Gehalt an Bitumen oder Bergöl erkennen, desgleichen Abich in trachytischen Obsidianen der Insel Procida und Escolar[2]) in andesitischen Obsidianen von Tenerife. Auch bei Bimssteinen ist die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen hervorgetreten.

Die Angaben in den Analysenberichten über das Vorkommen von organischen Substanzen in Pechsteinen veranlaßten mich, auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. F. Zirkel, die Untersuchungen der älteren Chemiker wieder aufzunehmen in der Hinsicht, ob vielleicht eine nähere Charakterisierung dieser organischen Materien möglich sei. Inwieweit dies gelungen ist, möge im nachstehenden dargelegt werden. Die Untersuchungen wurden ausgeführt im Physik.-chemischen Institut zu Leipzig. Zugleich sei es mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Geh. Rat Zirkel, sowie den Herren Dr. Böttger und Dr. Reddelin vom phys.-chem. Institut meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die mir entgegengebrachte rege Anteilnahme und jederzeit bereitwillige Unterstützung.

---

[1]) Philos. Transact. 1823, 520.

[2]) L. v. Buch, Phys. Beschr. der kanarischen Inseln, 225.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden, eingehenden Untersuchungen bildete der schwarze Pechstein aus dem Meißener Hügellande, der an der grotesken Felspartie im Triebischtale, dem Götterfelsen, anstehend gefunden wird. Von hier aus erstreckt er sich in einer gangartigen Ablagerung bis zur hohen Eifer bei Meißen. Dieser Pechstein gehört zur Gruppe der natürlichen, wasserhaltigen Gesteinsgläser. Er besitzt schwarze Farbe, unebenen, muschligen Bruch und zeigt ein fett- bis pechglänzendes Aussehen. Meist ist er durchzogen von Sprüngen, längs denen sich grünlich-graue bis rote felsitische Materie sekundär angesiedelt hat. An porphyrischen Einsprenglingen ist er sehr arm. Makroskopisch läßt er davon nur Feldspat, Quarz und Biotit erkennen. U. d. M. erweisen sich die Feldspatausscheidungen als Orthoklas und Plagioklas. Letzterer zeigt bisweilen jenes Doppelsystem von Zwillingslamellen, wie es beim Labradorit vorkommt. Der Quarz enthält wie der Feldspat zahlreiche Einschlüsse des ihn umgebenden Gesteinsglases. In Zungen und Lappen greift das Glas in die Kristalle hinein oder es findet sich in Fetzen und Tropfen darin vor. Beide Kristallausscheidungen, wie auch das Gesteinsglas selbst, zeigen keinerlei Flüssigkeitseinschlüsse oder Dampfporen. Die Glimmerlamellen, die häufig gebogen, gestaucht und an den Rändern aufgeblättert sind, erweisen sich als Magnesiaglimmer. Nicht selten finden sich noch Magnetit vor, oft auch Apatit und Zirkon. Die Glasmasse erscheint im Schliff grau bis braun, bisweilen auch fast farblos. Darin liegen zahllose bräunliche Körnchen und winzige, opake Pünktchen, nicht selten zu Perlschnüren aneinandergereiht, neben trichitenähnlichen Härchen und schwarzen gebogenen Stäbchen (vielleicht Ilmenit). Ferner wird das Glas durchzogen von feinen Rissen und Sprüngen,

diemit Entglasungsprodukten, dem trüben Mikrofelsit besetzt sind. Fluidalerscheinungen sind herrlich ausgebildet, indem Striemen und Schlieren farblosen Glases mit solchen von reicher Körnung alternieren. Die Analyse einer rotbraunen Varietät[1]) ergab folgende Zusammensetzung:

SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
71,52	12,85	Spur	1,01	3,76	2,06	8,25.

Daß tatsächlich organische Substanz in dem Pechstein vorhanden war, konnte dadurch nachgewiesen werden, daß das Gesteinspulver beim Glühen einen empyreumatischen, teerartigen Geruch abgab, ferner, wenn es mit Kupferoxyd gemengt oder für sich im Sauerstoffstrom geglüht wurde, Kohlensäure entwickelte, die daran erkannt wurde, daß sie beim Einleiten in Barytwasser kohlensaures Baryum abschied, das bei Behandlung mit Salzsäure lebhaft aufschäumte. Ferner war die ursprüngliche Farbe des Gesteinspulvers in einen viel helleren Farbton nach dem Glühen übergegangen. In ähnlicher Weise konstatierten die älteren Chemiker (Knox, Ficinus, Delesse u. a.) die Gegenwart organischer Materien in Gesteinen. Ihre Untersuchungsmethoden beschränken sich auf die trockene Destillation, die ihnen ein einfaches Mittel an die Hand gab, organische Substanzen zu erkennen.

Das Pechsteinmaterial wurde zu den folgenden Untersuchungen in gepulvertem Zustande angewandt. Das Pulver wurde nicht gebeutelt, um der Gefahr der Verunreinigung durch Fäden und Leinwandfasern zu entgehen. Beim Zerkleinern des Gesteins konnte von einem eigentümlichen, ölartigen Geruch, wie ihn Knox[2]) und andere[3]) bemerkt haben wollen, nichts wahrgenommen werden.

---

[1]) Lagorio, Min. u. Petrogr. Mitt. **8**, 1887, 491.

[2]) Knox, Neues Jahrb. f. Min. 1855, 60.

[3]) Delesse, Recherches sur l'origine des roches, Bull. soc. géol. de France 2 sér., **15**, 1858, 757.

Qualitative und quantitative Bestimmung organischer Elemente im Gesteinspulver.

Der so aufs feinste gepulverte Pechstein wurde nun bezüglich der enthaltenen organischen Substanz der qualitativen chemischen Analyse unterworfen, wobei es sich zunächst um den Nachweis der Elemente handelt, ohne Rücksichtnahme auf deren gegenseitige Verbindung. Zunächst wurde auf Kohlenstoff geprüft. Beim Erhitzen des Pulvers zeigte sich zwar keine Abscheidung von Kohle, wohl aber trat ein empyreumatischer Geruch auf. Außerdem änderte sich die Farbe von grauschwarz in helles weißgrau. U. d. M. konnte erkannt werden, daß die braune Farbe des Glases in dem geglühten Pulver fast vollständig geschwunden war. Ferner wurde C noch dadurch nachgewiesen, daß beim Glühen des Gesteinspulvers CO_2 entwickelt wurde, die in Barytwasser $BaCO_3$ abschied, aus dem die Kohlensäure durch Behandlung mit Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt werden konnte. Also ist Kohlenstoff vorhanden.

Zum qualitativen Nachweis von Stickstoff wurde das Gesteinspulver mit metallischem Natrium im Glührörchen erhitzt, wobei sich bei Anwesenheit von N Cyannatrium bilden mußte. Dieses wurde in Wasser gelöst und durch Zusatz einiger Tropfen von Ferro- und Ferrisalzlösung und Salzsäure in Berliner Blau übergeführt. Die Reaktion war verhältnismäßig sehr schwach; denn die Flüssigkeit zeigte nach einigem Stehen nur einen blauen Farbton, keinen flockigen Niederschlag. Dies hat seinen Grund darin, daß das Na beim Erhitzen zu schnell verbrennt, bevor es noch richtig mit der organischen Substanz im Gesteinspulver in Reaktion treten kann, was zur Bildung von Cyannatrium nötig ist. Viel schärfer aber und unzweifelhaft war der Nachweis von N als Ammoniak. Zu diesem Zwecke wurde das Gesteinspulver in einer Platinschale längere Zeit mit HCl gekocht, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und mit Na(OH) alkalisch gemacht. Die dabei ausfallenden

Eisen- und Aluminiumniederschläge wurden abfiltriert und das Filtrat selbst mit frisch bereitetem Neßlerschen Reagenz versetzt, wobei ein dicker, rotbrauner Niederschlag ausfiel.

Da das Gestein selbst chemisch gebundenes Wasser enthält, so konnte die Prüfung auf Wasserstoff, der von H_2O unabhängig ist, nicht in der üblichen Weise durch Verbrennung zu Wasser ausgeführt werden. Wohl aber gelang es, wie später ausführlicher beschrieben werden wird,[1]) in den durch Glühen von Gesteinspulver ausgetriebenen Gasen Wasserstoff nachzuweisen. Ein Teil der gewonnenen Gase wurde in einer Eudiometerröhre über Quecksilber abgesperrt und nach Zufuhr von reinem Sauerstoff mittels des Induktionsfunkens verpufft. Die nach der Entladung entstandene Kontraktion des Gasvolumens und der an den Glaswandungen der Röhre auftretende Beschlag mit feinen Wassertröpfchen ist auf Rechnung des Wasserstoffs zu setzen.

Nachdem durch die qualitative Untersuchung die vorhandenen Elemente bestimmt worden waren, folgte die quantitative Analyse. Zur Ermittlung des Gehaltes an Kohlenstoff im Gesteinspulver wurde die Elementaranalyse angewandt. Eine abgewogene Menge des feingepulverten Materials wurde in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, die etwa zu $^2/_3$ ihrer Länge mit grobkörnigem Kupferoxyd beschickt war, auf helle Rotglut erhitzt und zur vollständigen Oxydation von C zu CO_2 ein reiner und trockner Sauerstoffstrom durchgeleitet. Das gebildete, resp. ausgetriebene Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen, während die entstandene Kohlensäure im Liebigschen Kaliapparat durch starke K(OH) absorbiert wurde. Auf diese Weise ließ sich nur der Gehalt der organischen Substanz an C bestimmen, nicht auch der an H, da, wie schon hervorgehoben, das Gestein chemisch gebundenes Wasser enthält. 3 Bestimmungen ergaben folgenden C-Gehalt im Gesteinspulver:

[1]) Vergl. pag. 26.

1. 0,122 % C bei einer Substanzmenge von 2,0150 g
2. 0,09 % C „ „ „ „ 3,5420 g
3. 0,06 % C „ „ „ „ 49,290 g.

Die so gefundenen Werte für C stimmen für die in der Elementaranalyse bestehenden Grenzen ziemlich gut. Man sieht also, daß der Kohlenstoffgehalt im Gestein zwischen 0,06 % und 0,10 % liegt.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffes wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt. In einer einseitig geschlossenen, schwer schmelzbaren Glasröhre wurde die abgewogene und mit feinem CuO gemengte Substanz hinter eine etwa 10 cm lange Schicht reinen Magnesits eingefüllt und der übrige Teil der Röhre mit groben CuO und zuletzt mit einer reduzierten Kupferspirale beschickt. Das offne Ende der Röhre stand durch ein Gasableitungsrohr mit einem Schiffschen Nitrometer in Verbindung, das mit starker Kalilauge gefüllt war. Nachdem die Luft im Apparat durch einen CO_2-Strom aus dem Magnesit verdrängt worden war, wurde die Verbrennung ausgeführt und nach Beendigung derselben nochmals mit CO_2 nachgespült. Bei 19° C Temperatur und einem Barometerdruck von 752 mm lieferten 4,1656 g Gesteinspulver 0,5 ccm Stickstoff, was einem Gehalt von 0,013 % N im Gestein entspricht.

Bei der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes hatte sich in dem aus dem Verbrennungsofen herausragenden kälteren Teil der Röhre eine geringe Menge eines weißen, schleierartigen Beschlages angesetzt, der sich mit Wasser herausspülen ließ. Einige Tropfen dieses Auszuges hinterließen nach dem Verdunsten auf dem Objektträger einen Rückstand, dessen mikroskopisches Bild die charakteristischen spießigen Wachstumsformen des Chlorammoniums darbot. Mit Nesslers Reagenz versetzt, zeigte der Wasserauszug rotbraune Färbung und mit $PtCl_4$ u. d. M. die regulären goldgelben Kristallformen des Platinsalmiaks. Dieses Resultat ist um so weniger überraschend, als in dem

Destillat aus dem Gesteinspulver, wie später dargelegt werden wird, Ammoniak und geringe Mengen Salzsäure nachgewiesen werden konnten.

Destillationsversuche.

Nachdem sowohl qualitativ als auch quantitativ organische Substanz in unzweifelhafter Weise nachgewiesen worden war, mußte versucht werden, diese womöglich zu isolieren. Um zu diesem Ziele zu gelangen, wurde das Gesteinspulver der trocknen Destillation unterworfen. Zunächst wurde der Versuch gemacht, aus dem feingepulverten Material das Wasser durch langsames Erhitzen im Thermostaten auf 100—200° auszutreiben, um dann durch trockne Destillation die organische Substanz zu gewinnen. Es zeigte sich aber, daß das Wasser sehr schwer abgegeben wurde. Nach dreistündigem Trocknen betrug die Gewichtsabnahme im Gesteinspulver 1,4%; nach abermals 3 Stunden nur 0,1%. Dies erklärt sich daher, daß die Silikatgesteine das chemisch gebundene Wasser erst bei etwa 250—300° abgeben. Bei dieser Temperatur aber ist die Möglichkeit vorhanden, daß die organische Substanz ebenfalls Veränderungen erleidet. Die Versuche in dieser Richtung wurden daher wieder aufgegeben.

Alsdann wurde eine Erhitzung des Gesteinspulvers unter Druck im Bombenofen vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden ca. 60 g des Gesteins in einer beiderseits geschlossenen, schwer schmelzbaren Glasröhre während 12 Stunden auf 300° C erhitzt. Beim Öffnen der abgekühlten Röhre zeigten sich keinerlei Druckerscheinungen, wohl aber entströmte derselben ein intensiver, teerartiger Geruch. Die Wandung der Röhre ließ an einer Stelle zahlreiche gelbe Flecken und Punkte erkennen, die als Verdampfungsrückstände von Flüssigkeitströpfchen gedeutet werden

mußten. Durch Äther oder Alkohol wurden sie nicht gelöst, auch zeigten sie keinerlei Veränderung beim Erhitzen mit der Flamme. Das Gesteinspulver, das den intensiven Geruch besaß, wurde mit Äther durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen desselben mit wasserfreiem Natriumsulfat und Verdunsten hinterblieben in der Schale kleine weißliche Tröpfchen in so geringer Menge, daß eine weitere Behandlung zur näheren Identifizierung der Substanz nicht möglich war. Auch dieser Weg war also wenig geeignet.

Bei einem weiteren Versuche wurden etwa 15 g Gesteinspulver in einer Platinretorte erhitzt und die übergehenden Destillationsprodukte in einer in Eis stehenden Vorlage aufgefangen. In der letzteren sammelte sich ein etwa 1 ccm betragendes gelb-braunes Destillat mit scharfem, empyreumatischen Geruch. Dieser letztere erinnerte lebhaft an den des Tabakssudels „d'une pipe à tabac qui a servi longtemps".[1]) Das Destillat zeigte stark alkalische Reaktion. Feuchtes rotes Lakmuspapier wurde selbst von der Luft in der Vorlage gebläut. Es lag also ein flüchtiger, basischer Stoff vor. Dieser Weg erschien für die Isolierung und nähere Bestimmung der organischen Substanz im Gestein geeignet.

Zur Gewinnung einer größeren Menge Destillat wurde das gepulverte Material kiloweise trocken destilliert. Diese Operation wurde ausgeführt in einer geräumigen Kupferretorte bei einer Temperatur von 550—600° C. Diese Erhitzung wurde hervorgebracht durch einen großen Fletcherbrenner und 2 Teclubrenner, sodaß die Blase der Retorte überall von den Flammen umspült wurde. Die übergehenden Dämpfe wurden durch Wasser gekühlt und verdichteten sich in einer in Eis stehenden Vorlage. Zu einer Destillation wurden z. B. 1423,55 g Gesteinspulver angewandt. Nach 10stündigem Erhitzen auf helle Rotglut hatten sich in der Vorlage 111,63 g eines gelblich-grünen Destillates angesammelt, was einen Prozentgehalt an Wasser und organischer Substanz im Gestein von 7,84% ausmacht.

---

[1]) Knox, Ann. chim. phys. **22,** 1823, 44.

In dem Destillat, das den charakteristischen, teerartigen Geruch und alkalische Reaktion besaß, schwammen zahlreiche dicke Flocken eines grünlichen Ausscheidungsproduktes, die ich für ein Kupfersalz der im Gestein enthaltenen organischen Substanz halten zu müssen glaubte, wobei das Kupfer natürlich aus der Retorte stammte.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Destillates im Pyknometer ergab bei 15° C 0,9977, dasjenige des Wassers bei dieser Temperatur beträgt 0,9991.

Untersuchung der Destillationsprodukte.

Qualitative und quantitative Bestimmung organischer Elemente im Destillat.

Um nun zu sehen ob und wieviel Kohlenstoff in dem Destillat enthalten ist, wurden 2 Verbrennungen nach der schon früher beschriebenen Methode ausgeführt. Die Substanz wurde in einem kleinen Kugelröhrchen abgewogen und in der üblichen Weise verbrannt. Der Kohlenstoffgehalt im Pechsteindestillat betrug nach den beiden Bestimmungen

1. 0,33 % bei einer Substanzmenge von 0,8036 g
2. 0,40 % „ „ „ „ 0,6095 g.

Der zur organischen Substanz gehörige Wasserstoff konnte auch hier aus dem schon früher angegebenen Grunde nicht bestimmt werden.

Zum qualitativen Nachweis von Stickstoff im Destillat wurde ein Teil der Substanz mit einem Überschuß von Natronkalk erhitzt und die entweichenden Gase in verdünnte Salzsäure geleitet. Diese wurde dann im Wasserbade abgedampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Darauf wurde die Lösung nach Zusatz von $PtCl_4$ bis fast zur Trockne auf dem Wasserbad eingedampft und mit Alkohol behandelt. Dabei verblieb in der

Porzellanschale ein Niederschlag von gelben regulären Kristallen von Ammoniumplatinchlorid. Das Destillat enthält also Stickstoff.

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Destillat wurde die schon oben erwähnte und beschriebene Dumas'sche Methode angewandt. Bei 758 mm Druck und einer Temperatur von 21° C lieferten 1,1865 g Substanz 2 ccm Stickstoff, was einen Prozentgehalt von 0,19% N ausmacht.

Versuche, einzelne Substanzen zu isolieren.

Bei der weiteren Behandlung des Destillates wurde vor allem versucht, einzelne Substanzen nachzuweisen und womöglich zu isolieren. Da das Destillat stark alkalische Reaktion zeigte, sodaß feuchtes Lakmuspapier selbst von der Luft im Gefäß gebläut wurde, so lag die Vermutung sehr nahe, diese flüchtige Base für Ammoniak zu halten, was auch durch die qualitative Prüfung nachgewiesen werden konnte. Wurde nämlich das Destillat mit stickstofffreier Natronlauge versetzt und erwärmt, so entwich Ammoniakgas, das erkannt wurde an seinem Geruch, seinem Verhalten zu feuchtem Curcumapapier und zu einem mit HCl befeuchteten Glasstab. Ferner wurde NH_3 noch mit Nessler-schem Reagenz nachgewiesen, das im Destillat einen dicken, rotbraunen Niederschlag erzeugte.

Darauf wurde eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks ausgeführt und zwar nach der titrimetrischen Methode: Das ammoniakhaltige Destillat wurde mit 50 ccm N-freier Natronlauge erhitzt und das entweichende NH_3-Gas in Salzsäure von bekanntem Gehalt geleitet. Die Destillation wurde so lange unterhalten, bis eine hinreichende Menge Wasser mit überdestilliert war, sodaß man also sicher sein konnte, daß alles NH_3 übergetrieben worden war. Der Überschuß an nicht neutralisierter Salzsäure wurde dann mit Natriumcarbonat von bekannter Stärke unter Zusatz von Äthylorange als Indikator zurücktitriert. Die Ausführung

der Destillation ergab folgendes: Zur Anwendung kamen 20 ccm Destillat; durch NH_3 wurden von der vorgelegten $\frac{n}{1}$ HCl 0,23 ccm neutralisiert; diese entsprechen 0,0039 g NH_3 oder in Prozenten 0,0196%. Dieser Gehalt an Ammoniak dürfte aber etwas zu niedrig sein; denn das zur Bestimmung angewandte Destillat hatte schon längere Zeit gestanden und durch Entweichen von Ammoniakgas Verluste erlitten. Eine zweite, in gleicher Weise ausgeführte Bestimmung von NH_3 im frisch gewonnenen Destillat ergab 0,095% NH_3.

Bei den Versuchen, weitere organische Stoffe nachzuweisen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst wurde versucht, durch fraktionierte Destillation eine Trennung des Wassers von organischen Substanzen herbeizuführen. Der Versuch aber zeigte, daß auf diesem Wege keine Trennung erreicht werden konnte; denn der gesamte Kolbeninhalt destillierte bei 98—99° C über. Das übergegangene Destillat besaß noch den charakteristischen Geruch und die grünlich gelbe Farbe. Im Fraktionierkolben aber war ein Rückstand geblieben von dunkler Farbe, der z. T. als verkohlte Substanz gedeutet wurde. Ferner ließ sich darin mittels Ferrocyankalium rotbraunes Kupferferrocyanid nachweisen. Das Kupfer stammte natürlich, wie oben schon hervorgehoben, aus der Retorte, in der das Gesteinspulver destilliert wurde.

Daß tatsächlich bei der fraktionierten Destillation organische Substanz im Rückstand angereichert wurde, konnte noch auf andere Weise festgestellt werden, nämlich nach Art der Bestimmung des Gehaltes an organischer Substanz bei Wasseranalysen mittels Kaliumpermanganat. Ungefähr 25 ccm des ursprünglichen Destillates wurden zur Hälfte destilliert und der Verbrauch an $KMnO_4$ sowohl im Rückstand als auch im übergegangenen Destillat bestimmt. Die Chamäleonlösung enthielt 0,3 g $KMnO_4$ auf 2 Liter Wasser. Der Überschuß an unverbrauchtem $KMnO_4$ wurde mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammonium (Mohrsches Salz) zurücktitrirt, die 0,981 g $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$

in 500 ccm Wasser enthielt. Die Ausführung der Titration ergab folgendes:

10 ccm der bei der Destillation übergegangenen Flüssigkeit, mit 20 ccm verd. H_2SO_4 angesäuert, verbrauchten 2,13 ccm $KMnO_4$ Lösung; 10 ccm aus dem Kolbenrückstand, mit der gleichen Menge H_2SO_4 versetzt, verbrauchten 3,22 ccm Chamäleonlösung. Ein Vergleichsversuch mit 10 ccm Leitungswasser zeigte unter den gleichen Bedingungen einen Verbrauch von 0,033 ccm $KMnO_4$ Lösung. Aus dem obigen Versuch ging also hervor, daß bei der geringen Menge der organischen Substanz eine Scheidung von der wässrigen Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation nicht zu erreichen war. Deshalb wurde dieser Weg verlassen.

Weiter wurden Versuche unternommen, die organische Substanz durch Behandlung mit Äther zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde das Destillat aus dem Gesteinspulver in einem selbsttätigen Extraktionsapparat nach Hagemann ausgeäthert, wobei sich der Prozeß des Extrahierens ständig mit demselben Äther wiederholt. Der Versuch wurde ungefähr 8 Stunden in Gang gehalten. Darauf wurde der Äther von der übrigen Flüssigkeit getrennt, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und verdunsten gelassen. Auch dieser Weg hatte nicht den gewünschten Erfolg; denn der Äther hinterließ nach dem Verdunsten keinerlei Rückstand.

Nachweis organischer Säuren.

Da die beschriebenen Methoden wenig befriedigende Resultate gezeitigt hatten, wurde nun ein neues Verfahren angewandt, das den Zweck hatte, die im Gestein enthaltene organische Substanz, falls sie als Säure vorhanden war, mittels Kalilauge zu binden und so zu isolieren und näher zu charakterisieren. Ungefähr 100 g Gesteinspulver wurden während 5 Stunden auf dem Wasserbade mit starker K(OH) im Silbertiegel gekocht. Hierbei ging von dem Gesteinsglas Kieselsäure, Tonerde, Kali und Natron zum großen

Teil in Lösung.[1]) Von dem ungelösten Pulver wurde dann abfiltriert, das Filtrat mit HCl im Überschuß versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das übergehende, schwach saure Destillat wurde darauf mit Äther ausgeschüttelt, der letztere im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und verdunsten gelassen. Als Rückstand verblieben in der Schale kleine gelbliche Tröpfchen mit eigentümlichem Geruch, die in Alkohol leicht löslich waren und nach dem Verdampfen desselben wieder zurückblieben. In gleicher Weise lösten sie sich mit gelbbrauner Farbe in K(OH). Aus dieser alkalischen Lösung wurde die organische Säure durch Zusatz von verdünnter H_2SO_4 in Freiheit gesetzt. Dabei trat eine gelblich-milchige Trübung ein, die im durchscheinenden Lichte Opaleszenzwirkung zeigte. Daraus ging hervor, daß sehr wenig von der Säure vorhanden war. Trotzdem wurde versucht, dieselbe auszuflocken durch Zusatz einer Salzlösung. In der Tat setzte sich nach einigem Stehen eine dünne Schicht gelbbrauner Flocken ab. Die vorhandene Menge war leider zu gering, um eine weitere Bestimmung zu ermöglichen.

Darauf wurde in ähnlicher Weise ein zweiter Versuch zur Feststellung der organischen Säure gemacht. Etwa 65 g Gesteinspulver wurden mit ca. 60 g festem Kali aufgeschlossen und zu einem dünnflüssigen Brei geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde derselbe in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure im Überschuß neutralisiert und ausgeäthert. Der ätherische Extrakt wurde in bekannter Weise getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb in der Schale ein dünner, wachsartiger Wandbelag, der auf blauem Lakmuspapier mit einem Tropfen Alkohol und Wasser Rotfärbung hervorbrachte. Die dünne Schicht, die sich mit einem scharfen Spatel abkratzen ließ, löste sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Äther und Petroläther. In Na(OH) löste sich die Substanz zu einer trüben Flüssigkeit.

[1]) Rammelsberg, Zeitschr. deutsch. geol. Ges. XX, 1868, 539.

Um aus der alkalischen Lösung das Silbersalz der vorhandenen Säure zu erhalten, wurde mit HNO_3 neutralisiert und $AgNO_3$ zugesetzt, wobei geringe Mengen eines weißen Niederschlages ausfielen. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann im Dunkeln langsam verdunsten gelassen, wobei sich natürlich Kristallrinden von Natronsalpeter $NaNO_3$ abschieden. Um diese von dem Silbersalz der organischen Säure zu trennen, wurden die Kristalle mit kochendem Alkohol behandelt und heiß filtriert. $NaNO_3$ ist in siedendem Alkohol unlöslich. Nach längerem Stehen schied sich im Filtrat ein geringer, kristallinischer Niederschlag ab. Ein Teil dieser Kriställchen wurde getrocknet und zur Prüfung auf Stickstoff mit metallischem Na geglüht. Es trat keine Berliner Blaureaktion ein; die organische Säure enthält also keinen Stickstoff. Zur Abscheidung der freien Säure aus dem Silbersalz wurde nun HCl und Alkohol zugesetzt, von dem entstandenen AgCl abfiltriert und im Filtrat der Alkohol langsam verdunsten gelassen. Es hinterblieben dann in der Schale wenige dunkelbraune Tröpfchen. Auch in diesem Falle ermöglichte die geringe Menge eine weitere Identifizierung nicht. Aus den Untersuchungen ging hervor, daß die saure Substanz keine einheitliche war, vielmehr ein Gemisch organischer Säuren vorlag.

Änderungen der Methode für die Gewinnung des Destillates.

Da nach den bisherigen Operationen eine befriedigende Isolierung der organischen Materien nicht erreicht wurde und die Möglichkeit vorhanden war, daß dieselben bei der hohen Temperatur durch das glühende Kupfer Veränderungen erlitten, lag die Vermutung nahe, daß vielleicht die Art der Gewinnung des Destillates nicht geeignet sei. Die Versuchsbedingungen wurden deshalb abgeändert in der Weise, daß das Gesteinspulver in schwer schmelzbaren Glasröhren destilliert wurde. Die beim Erhitzen auf helle Rotglut entweichenden Produkte passierten einen durch Wasser

gekühlten, verlängerten Vorstoß und verdichteten sich in einer in Eis stehenden Vorlage zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Das Destillat zeigte stark alkalische Reaktion und besaß den oben schon erwähnten intensiven Geruch nach Tabakssud. Um zu sehen, ob das so gewonnene Destillat an organischer Substanz reicher ist als dasjenige aus der Kupferretorte, wurden die Mengen derselben in beiden mit $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-Lösung bestimmt. Je 5 ccm der beiden Destillate wurden mit 20 ccm verdünnter H_2SO_4 versetzt und gleich lange Zeit auf 50° C erhitzt. Darauf wurden verbraucht an $KMnO_4$-Lösung:

1. beim Destillat aus der Glasröhre 3,33 ccm
2. „ „ „ „ Kupferretorte 1,85 ccm.

Diese Werte für $KMnO_4$ bilden natürlich keinen Zahlenausdruck für die Menge der enthaltenen organischen Substanz; denn verschiedene organische Materien reduzieren verschiedene Mengen $KMnO_4$-Lösung. Es geht aber daraus hervor, daß das Destillat aus der Kupferretorte weniger organische Substanz enthält. Dies findet seine Erklärung darin, daß das Kupfer mit der organischen Substanz eine salzartige Verbindung eingeht, die wie schon früher bemerkt, als dichte Flocken sich in dem Destillat absetzt. Dieser Niederschlag, abfiltriert und getrocknet, ergab außer der Kupferreaktion noch schwache Reaktion von Berliner Blau.

Da das Destillat aus der Glasröhre ziemlich aussichtsvoll für die Isolierung der organischen Substanz zu sein schien, so wurde eine größere Menge desselben dargestellt. Dies Verfahren aber war sehr langwierig, da bei jedem Versuche nur etwa 150 g Gesteinspulver destilliert werden konnten. Die Untersuchungen, die mit dem so gewonnenen Destillat angestellt wurden, erstreckten sich vor allem darauf, außer NH_3 weitere organische, basische Stoffe zu isolieren. Der Geruch des Destillates und der nachgewiesene Stickstoffgehalt in demselben, ließen darauf schließen, daß vielleicht Aminbasen oder Basen der Pyridinreihe vorliegen könnten,

die als Produkte aus der Destillation hervorgegangen wären. Auf all diese Stoffe wurden eingehende Versuche angestellt.

Prüfung auf organische Basen.

Aminbasen. Zur Prüfung auf primäre Aminbasen, deren niederen Glieder gasförmig sind, wurde Gesteinspulver in einer schwer schmelzbaren Glasröhre erhitzt und die entweichenden Destillationsprodukte in absoluten Alkohol geleitet, dem zur Bindung der ev. vorhandenen Basen etwas Salzsäure zugesetzt worden war. Diese alkoholische Lösung wurde dann mit Kalilauge und einigen Tropfen Chloroform versetzt und erwärmt. Bei Anwesenheit von primären Aminen hätte dabei der intensiv stechende Geruch nach Isonitril auftreten müssen, eine Reaktion, die äußerst empfindlich ist. Dies aber trat nicht ein, primäre Aminbasen waren also nicht vorhanden.

Um zu sehen, ob vielleicht sekundäre Amine anwesend waren, wurde zu dem mit Salzsäure versetzten Destillate aus dem Gesteinspulver eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit zugegeben. Wenn Imidbasen vorhanden wären, so hätte sich dabei ein Nitrosamin abscheiden müssen, ein indifferenter, flüssiger, flüchtiger Stoff, der in Gestalt kleiner Öltröpfchen sich hätte zeigen müssen. Auch diese Reaktion blieb aus: mithin waren sekundäre Aminbasen auch ausgeschlossen.

Ein direkter Nachweis tertiärer Amine ist allerdings sehr schwer, besonders bei so geringen Substanzmengen. Trotzdem wurde versucht, auch hier vielleicht einen Anhaltspunkt durch die Zersetzung von zugefügtem Methyljodid zu erhalten. Beim Digerieren und Erhitzen mit Methyljodid trat eine solche Reaktion jedoch nicht ein, was die Anwesenheit von tertiären Aminbasen jedenfalls sehr unwahrscheinlich macht.

Es war aber die Möglichkeit vorhanden, daß die Amine bei der angewandten Temperatur sich zersetzt hatten. Dabei zerfallen sie vor allem in NH_3 und HCN. Diese beiden Komponenten hätten sich also nachweisen lassen

müssen, z. B. in dem Alkohol, der bei der Prüfung auf primäre Amine bei der Destillation des Gesteinspulvers vorgelegt worden war. Ein Teil desselben wurde zur Prüfung auf NH_3 mit frisch bereitetem Nesslerschem Reagenz versetzt; wobei ein dicker rotbrauner Niederschlag ausfiel. Die eine Komponente war also vorhanden. Ein anderer Teil des Alkohols wurde behufs Nachweis von HCN mit Na(OH) versetzt, sowie mit wenigen Tropfen von Ferro- und Ferrisalzlösung. Darauf wurde erwärmt und Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt. Bei Anwesenheit von HCN hätte dabei der bekannte Niederschlag von Berliner Blau auftreten müssen; dies aber geschah nicht. Auch dadurch wurde also gezeigt, daß Aminbasen im Destillat aus dem Gesteinspulver nicht vorhanden oder jedenfalls sehr zweifelhaft waren.

Pyridinbasen. Nachdem die obigen Versuche negative Resultate gezeitigt hatten, lag die Vermutung nahe, daß die stickstoffhaltige organische Substanz mit Pyridinbasen identisch sei. Darauf deutete auch schon der Geruch des Destillates. Eingehende Versuche in dieser Richtung waren von bestem Erfolge begleitet. Die Prüfung auf Pyridinbasen wurde wie folgt ausgeführt. Das Destillat wurde mit 5 ccm einer 5 %igen wässrigen Lösung von geschmolzenem Cadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt. Dabei fielen geringe Mengen eines weißen kristallinischen Niederschlags aus. Diese wurden getrocknet und zur Prüfung auf C und N die Berliner Blaureaktion angestellt. Hierbei wurde in schon früher beschriebener Weise verfahren. Das Auftreten eines geringen, aber deutlich scharfen Niederschlags von Ferroferricyanid (Berl. Blau)[1]) zeigte, daß der Cadmiumniederschlag mit N-haltiger organischer Substanz verbunden war. Dieses Resultat war sehr bemerkenswert, denn es ließ mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Cadmiumsalz des Pyridins schließen, zumal da $CdCl_2$ ein ganz spezifisches Reagenz auf Pyridin ist — es dient dazu, den

[1]) Wegen der geringen Menge der auftretenden Niederschläge wurden immer Kontrollversuche auf die Reinheit der Reagentien angestellt, da leicht Täuschungen angenommen werden könnten.

Gehalt an Pyridin in Spirituosen festzustellen, das als Denaturierungsmittel denselben zugesetzt wird. — Da die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit von Pyridin sehr groß war, wurde eine hinreichende Menge Destillat zur näheren Charakterisierung dargestellt. Zur Aufnahme der basischen Destillationsprodukte war der Vorlage eine geringe Menge Salzsäure zugegeben worden. In dem salzsauren Destillat erfolgte auf Zusatz von $CdCl_2$-Lösung natürlich kein Niederschlag; erst nachdem mit reinem NH_3 alkalisch gemacht worden war, fiel ein weißer kristallinischer Niederschlag aus, der auf Zusatz von NH_3 im Überschuß beim Aufkochen z. T. in Lösung ging. Dann wurde heiß filtriert und das Filtrat stehen gelassen. Nach einiger Zeit zeigte sich in demselben ein Bodensatz von kleinen weißen Nädelchen, die, abfiltriert, getrocknet und mit metallischem Na geglüht, deutlich scharfe Berliner Blaureaktion ergaben. Dieses Resultat ließ die Anwesenheit von Pyridin ziemlich sicher erscheinen.

Ähnliche Versuche zur weiteren Charakterisierung dieser Base wurden mit Platinchlorwasserstoffsäure angestellt. Eine größere Menge des in Salzsäure aufgenommenen Destillates wurde mit $PtCl_4$ versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die hinterbliebenen dicken Kristallrinden wurden dann in wenig Wasser gelöst und im Vakuumexsikkator über geschmolzenem Chlorcalcium der Kristallausscheidung überlassen. Bei der langsamen Verdunstung und allmählichen Kristallisation ergab sich folgendes: Am Rande des Flüssigkeitsniveaus saßen gelbe reguläre Kristalle. Weiter nach der Tiefe der Platinschale zu ging die Farbe derselben in dunkles Braun über. Die Kristalle waren wohl ausgebildete Oktaeder, die schon von vorn herein Platinsalmiak vermuten ließen. Dazwischen lagen kurze gelbe Prismen und Nadeln einer anderen Substanz, über die später noch berichtet wird. Einige der rotbraunen Kristalle wurden zum Nachweis von C und N mit Na verglüht und darauf die Berl. Blaureaktion angestellt. In der Tat ergab sich ein geringer, unzweifelhafter Niederschlag

von Ferroferricyanid. Wir haben also mit großer Sicherheit das Platinsalz einer stickstoffhaltigen, organischen Base vor uns, die nach dem oben Gesagten Pyridin sein konnte. Es wurde deshalb eine Bestimmung des Platingehaltes vorgenommen. Die orangefarbigen Kristalle wurden ausgelesen, gewogen und in einem tarierten Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz verglüht, zuerst langsam auf dem Bunsenbrenner, dann heftiger in der Gebläseflamme. Bei der angewandten Substanzmenge von 0,0710 g betrug das nach dem Glühen im Porzellantiegel zurückbleibende Platin 0,0305 g Pt. Dieser Wert stimmt überein mit dem Platingehalt der Substanzmenge als Platinsalmiak $(NH_4)_2PtCl_6$ berechnet. Nach der Gleichung:

$$(NH_4)_2PtCl_6 : Pt = \text{angew. Subst.} : x \text{ oder}$$
$$443{,}662 : 194{,}8 = 0{,}0710 : x$$

ergibt sich für $x = 0{,}0312$ g Pt.

Der Platingehalt in der gleichen Menge, als Platinpyridin berechnet, würde betragen haben nach der Gleichung

$$507{,}704 : 194{,}8 = 0{,}0710 : x$$
$$x = 0{,}0243 \text{ g Pt.}$$

Da aber, wie oben gezeigt wurde, beim Glühen der Kristalle mit Na Berl. Blaureaktion auftrat, so muß außer N auch C vorhanden sein zur Bildung von Cyannatrium. Kohlenstoff aber ist im Platinsalmiak nicht vorhanden. Man muß also annehmen, daß bei der langsamen Kristallisation im Exsikkator Mischkristalle entstanden sind, die zum großen Teile aus Platinammoniumchlorid, zum anderen Teil aus Platinpyridin bestanden haben. In der Tat zeigten sich u. d. M. in den oktaedrischen Kristallen oft anders gefärbte Zonen, die genau so orientiert waren als der Wirtkristall. Die übrigen Kristalle in der Platinschale wurden ebenfalls zur Bestimmung des Pt-Gehaltes geglüht. 0,0354 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0147 g Pt. Dieser Wert nähert sich stark dem berechnetem Pt-Gehalt von $(NH_4)_2PtCl_6$ 0,0152 g. Als $(C_5H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$ (Platinpyridin) berechnet, beträgt der Pt-Gehalt 0,0122 g; als Platinchlorwasserstoff-

säure H_2PtCl_6 0,0168 g. Wir sehen also, daß hier ein Gemisch von Kristallen vorlag, das zum großen Teil noch aus $(NH_4)_2PtCl_6$ bestand, der andere Teil aber schon mehr nach dem Platinpyridin zu neigte.

Bei einem weiteren Versuche in dieser Richtung wurde wiederum eine größere Menge Destillat mit $PtCl_4$ versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die wieder zurückgebliebenen Kristallrinden wurden in wenig Wasser gelöst, wobei ein fester Rückstand blieb, der abfiltriert und getrocknet, der Platinbestimmung unterworfen wurde. U. d. M. zeigte derselbe die regulären Formen des Platinammoniumchlorids. Der Pt-Gehalt desselben wurde bei der angewandten Substanzmenge von 0,1118 g zu 0,0445 g Pt bestimmt; der berechnete Gehalt beträgt 0,0490 g Pt. Der in Lösung gegangene Teil wurde dann im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium der allmählichen Kristallisation ausgesetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verblieben in der Schale kleine gelbe Prismen und Säulchen, die aber eine weitere kristallographische Bestimmung nicht ermöglichten. Bei der Platinbestimmung ergaben 0,0565 g Substanz 0,0178 g Pt. Diese Menge, als Platinpyridin berechnet, enthält 0,0193 g Pt, als Platinsalmiak 0,0248 g Pt, als H_2PtCl_6 0,0268 g. Im Verein mit den oben dargelegten Beobachtungen zeigte dieses Resultat, daß tatsächlich das Platinsalz des Pyridins vorlag. Die geringfügige Abweichung des gefundenen Platingehaltes von dem berechneten deutet darauf hin, daß das Pyridin von geringen Mengen seiner Homologen (Collidin, Lutidin, etc.) begleitet war, wie das ja auch sonst bei pyrogenen Synthesen des Pyridins der Fall zu sein pflegt. Für letzteres spricht auch der Tabakssud ähnliche Geruch des Destillates aus dem Gestein, der dem des Pyridins zwar ähnlich, aber nicht völlig mit ihm identisch war.

Pyrrol. Nachdem so die Basen der Pyridinreihe aufgefunden worden waren, wurde noch auf Pyrrol und seine Derivate geprüft. Zu dem Zweck wurde das Destillat mit viel Alkohol versetzt und darin ein mit konzentrierter HCl

befeuchteter Fichtenspan einen Tag lang liegen gelassen. Bei Anwesenheit dieses Stoffes oder seiner Derivate hätte alsdann der Fichtenspan die charakteristische Färbung von Pyrrolrot zeigen müssen. Diese Reaktion aber trat nicht ein.

Ammoniak im Gestein. Wie früher dargelegt worden war, wurde in dem Destillat aus dem Gesteinspulver Ammoniak in bestimmbaren Mengen nachgewiesen. Dabei lag der Gedanke nahe, daß vielleicht das Gestein selbst Ammoniak als solches enthielt. Zu diesem Nachweis wurde der gepulverte Pechstein längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure gekocht, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und mit Na(OH) alkalisch gemacht. Die hierbei ausfallenden Hydroxyde von in Lösung gegangenem Fe und Al wurden abfiltriert und das Filtrat z. T. mit Nesslerschem Reagenz versetzt, wobei schwacher, rotbrauner Niederschlag eintrat, z. T. mit $PtCl_4$, wobei Platinsalmiak gebildet wurde.[1]) In gleicher Weise konnte NH_3 im Gestein nachgewiesen werden durch Erhitzen mit Natronlauge. Die entweichenden Dämpfe wurden in HCl geleitet, in der dann mittels $PtCl_4$ und Nesslers Reagenz NH_3 nachgewiesen werden konnte, allerdings in außerordentlich geringer Menge. Diese Versuche zeigen also, daß mit großer Wahrscheinlichkeit NH_3 als solches im Gestein enthalten ist. Zwar ist dieser Schluß nicht absolut sicher, da viele stickstoffhaltige organische Substanzen beim Erhitzen mit Laugen oder Säuren Ammoniak abspalten.

Untersuchung über die beim Erhitzen von Pechstein auftretenden freien Gase.

Beim Erhitzen des Gesteinspulvers treten außer den organischen Materien, die teils in fester, teils flüssiger Form

[1]) Die Ausfällung der Hydroxyde von Fe und Al wurde nicht mit K(OH) vorgenommen, da Ka mit $PtCl_4$ ein dem Platinsalmiak ähnliches Doppelsalz gibt.

nachgewiesen werden konnten, noch gasförmige Destillationsprodukte auf. So berichtet auch Knox,[1]) daß bei der Destillation als gasförmige Produkte Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxydgas entwickelt werden. Daß hierbei tatsächlich Gase entweichen, konnte z. B. auf folgende Weise gefunden werden: Die mit Gesteinspulver gefüllte Platinretorte und die der Aufnahme der flüssigen Destillationsprodukte dienende Vorlage wurden vor und nach dem Glühen genau gewogen. Hierbei ergab sich bei 202,910 g Gesteinspulver in der Platinretorte eine Gewichtsabnahme von 13,490 g, während in der Vorlage 12,45 g flüssiger Destillationsprodukte gewogen wurden. Der Unterschied beträgt also 1,04 g, die als flüchtige Stoffe angesehen werden müssen.

Die nähere Charakterisierung der beim Erhitzen von Pechsteinpulver auftretenden freien Gase wurde qualitativ und quantitativ ausgeführt. Die qualitative Untersuchung ergab, daß es sich hierbei um ein Gemisch verschiedener Gase handelt, dessen einzelne Bestandteile quantitativ nach den für die technische Gasanalyse üblichen Methoden bestimmt wurden. Zur Ausführung genau wissenschaftlicher Gasuntersuchungen standen mir leider die nötigen Apparate nicht zur Verfügung. Die gefundenen Resultate ergeben daher nur annähernd richtige, aber vergleichbare Werte. Andererseits ist es durchaus nicht feststehend, ob die aus dem Gestein entwickelten Gase eine konstante Zusammensetzung haben; vielmehr ist es wahrscheinlich, daß lokal sowohl die Menge der Gase selbst als auch die ihrer Bestandteile verschieden sind.

Die zur Untersuchung gelangten Gase wurden aus dem gepulverten Gestein in folgender Weise gewonnen: Das zugeschmolzene Ende einer schwer schmelzbaren Glasröhre wurde mit einer 10 cm langen Schicht reinen Magnesits beschickt. Der übrige Teil der Röhre wurde mit dem feingepulverten Gesteinsmaterial angefüllt. Nach Ver-

[1]) Philosoph. Transact. 1822. — N. Jahrb. f. Min. 1855, 60.

drängung der Luft aus der Röhre durch CO_2 aus $MgCO_3$ wurden die Gase durch Erhitzen des Gesteins bis zur Erschöpfung ausgetrieben und in einem Schiffschen Nitrometer über starker Kalilauge aufgefangen. Auf diese Weise konnte natürlich die aus dem Gestein austretende Kohlensäure nicht bestimmt werden, da sie von K(OH) absorbiert wurde. Zum Nachweis von CO_2 wurde der Versuch in der Weise geändert, daß die Gase über Quecksilber aufgefangen und die Röhre mit Luft nachgespült wurde, die vorher in einer Natronkalkröhre von CO_2 befreit worden war.

Das Gasgemisch war farb- und geruchlos. Aus einer feinen Spitze ausströmend und in Berührung mit einer Flamme gebracht, brannte dasselbe. Auf unglasiertem Porzellan brachte die Flamme des Gases nur eine ganz geringe Kohleabscheidung hervor, herrührend von geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen. Was die Menge der beim Erhitzen von Pechstein auftretenden Gase betrifft, so ergaben 100 g des Gesteins 31,3 ccm Gasgemisch bei einer Temperatur von 19° C und 747 mm Barometerdruck.

Qualitativer Nachweis von C, H, N und O im Gasgemisch.

Zur qualitativen Bestimmung einzelner gasförmiger Elemente wurde das Gasgemisch in einer Eudiometerröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten über Quecksilber mittels des Induktionsfunkens verpufft, nachdem noch das gleiche Volumen reinen Sauerstoffes zugefügt worden war. Nach der explosionsartigen Entladung trat eine Kontraktion des Gasgemisches ein, die sich durch Steigen der Quecksilbersäule kund gab. Außerdem hatten sich die Glaswände mit feinen Wasserdampfbläschen beschlagen. Dadurch war zwar bewiesen, daß Wasserstoff vorhanden war; es blieb aber noch die Frage offen, ob derselbe als freier H oder als Kohlenwasserstoff vorhanden war. In dem über Hg befindlichen Gasgemisch konnte nach der Verpuffung

mittels Barytwassers reichlich CO_2 nachgewiesen werden, herstammend von der Oxydation eines kohlenstoffhaltigen Gases (CO, CH_4, C_2H_2 u. a.)

Bei einem weiteren Versuche zum Nachweis von N wurde ein ursprüngliches Gasgemisch in obiger Weise verpufft, die gebildete CO_2 durch starke Kalilauge absorbiert und, nachdem nochmals O zugefügt worden war, während ca. 12 Stunden der elektrische Funken durch das Gasgemisch schlagen gelassen. Mittels der Brucinreaktion wurde dann auf etwaiges gebildetes Nitrat geprüft. Die Lösung des Nitrates in K(OH) wurde mit konz. H_2SO_4 und einem Körnchen Brucin versetzt, wobei Rotfärbung eintrat.[1]) Somit war auch Stickstoff im Gasgemisch nachgewiesen.

Zur Prüfung auf Sauerstoff wurde ein frisches Gasgemisch in ein Reagensröhrchen über Hg übergeführt und mit alkalischer Pyrogallollösung versetzt. Die Kontraktion betrug 2 mm bei einer Gassäule von 7 cm. Diese geringe Menge von Sauerstoff ist wohl dem zuzuschreiben, daß beim Überführen des Gases in das Reagenzröhrchen die Luft nicht völlig ausgeschlossen werden konnte. Das Gasgemisch selbst kann also als nicht sauerstoffhaltig angenommen werden.

Isolierung einzelner Gase.

Um zu sehen, ob Wasserstoff in freiem Zustande oder als Kohlenwasserstoff oder ob beide zugleich vorhanden waren, wurde folgender Versuch gemacht. Das ursprüngliche Gasgemisch wurde über gesättigter Kochsalzlösung mit dem $1^1/_2$fachen Volumen reinen Chlors versetzt und im Dunkeln verpufft. Hierbei zeigte sich an den Glaswänden eine Abscheidung von geringen Mengen amorphen Kohlenstoffs, herrührend von wenigen Kohlenwasserstoffen. Die

[1]) Die auf K(OH) zur Kontrolle ausgeführte Brucinreaktion ergab keinen N-Gehalt im festen Kali.

verhältnismäßig starke Kontraktion zugleich mit reichlich gebildetem HCl deuteten darauf hin, daß der Wasserstoff auch in freier Form vorhanden sei.

Zur näheren Identifizierung der Kohlenwasserstoffe wurden eingehende Versuche angestellt. Zunächst wurde auf Acetylen geprüft. Zu diesem Behufe wurde das ursprüngliche Gasgemisch mit ammoniakalischem Kupferchlorür in innige Berührung gebracht. Nach einiger Zeit hatten sich geringe Mengen eines festen Niederschlages von rotem Acetylenkupfer abgeschieden.

Ferner konnten mittels rauchender Schwefelsäure Äthylen und durch Verbrennung Methan in geringen Mengen nachgewiesen werden.[1])

Von anderen kohlenstoffhaltigen Gasen konnten weiter noch CO und CO_2 nachgewiesen werden. Kohlenoxydgas konnte an der Kontraktion erkannt werden, die bei Behandlung der Gase mit Kupferchlorür in ammoniakalischer Lösung auftrat. Andrerseits wurde nach der ersten Verpuffung, wie schon früher hervorgehoben, mittels Barytwassers viel CO_2 nachgewiesen, das unmöglich allein auf die Oxydation der wenigen Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden konnte. Ferner tritt beim Erhitzen des Gesteinspulvers Kohlensäure auf, wie schon im ersten Teil dieser Arbeit dargelegt wurde.

Um zu sehen, ob auch Ammoniak in dem Gasgemisch vorkommt, das ebenfalls im ersten Teil dieser Arbeit bestimmt wurde, ließ man einige Tropfen HCl zu demselben aufsteigen. Die kaum merkliche Kontraktion ließ annehmen, daß der größte Teil von NH_3 in der Sperrflüssigkeit zurückgeblieben war.

Der nach all diesen Bestimmungen hinterbliebene Gasrest mußte also aus Stickstoff bestehen, vielleicht konnten noch Edelgase beigemischt sein. Die Anwesenheit der letzteren konnte sehr wahrscheinlich gemacht werden durch folgenden Versuch. Das ursprüngliche Gasgemisch wurde

[1]) Vergl. Quant. Analyse, pag. 34 ff.

unter Zusatz von Sauerstoff verpufft, die zu CO_2 oxydierten kohlenstoffhaltigen Gase durch K(OH) absorbiert, nochmals O im Überschuß zugesetzt und der Induktionsfunken tagelang durchschlagen gelassen, bis eine Volumverminderung nicht mehr eintrat. Nach Absorption des überschüssigen Sauerstoffes mittels alkalischer Pyrogallollösung verblieb in der Eudiometerröhre ein unabsorbierbarer Gasrest, etwa 2 cmm, der mit großer Wahrscheinlichkeit als Edelgase anzusprechen ist.[1]) Jedenfalls war die Menge bedeutend größer, als daß sie vielleicht für die Edelgase der Luft gehalten werden könnten, die beim Überführen des Gasgemisches in das Eudiometer nicht völlig ausgeschlossen werden konnte. Zur näheren Charakterisierung dieses Gasrestes standen mir leider die nötigen Apparate nicht zur Verfügung. Es konnten also insgesamt an Gasen bestimmt werden:

freier Wasserstoff
Kohlenwasserstoffe
Kohlenoxydgas
Kohlensäure
freier Stickstoff mit wenig Edelgasen.

Quantitative Bestimmung der Bestandteile.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile im Gasgemisch geschah nach den Methoden und Hilfsmitteln der technischen Gasanalyse. Die Gase wurden auf die gleiche Weise dargestellt wie zur qualitativen Untersuchung; der eine Teil wurde über K(OH) aufgefangen, der andere zur Bestimmung von CO_2 über Hg. In diesem letzteren Teile wurden mittels K(OH) 2,78 % CO_2 bestimmt.

Darauf wurden die einzelnen Gase, die über K(OH) aufgefangen worden waren, näher bestimmt. Zur Ermittelung des Gehaltes an Äthylen wurde das Gasgemisch in die

[1]) Vergl. Gautier, Gase in Eruptivgesteinen, Compt. rend. **131,** 1900, 647; ebend. **132,** 58; Ann. phys. chim. (7) **22,** 1901, 101; Tilden, Proc. Roy. Soc. Lond. **59,** 1896, 218; ebend. **60,** 453; Ramsay und Travers, ebend. **60,** 442; ebend. **64,** 130.

Pipette mit rauchender Schwefelsäure übergeführt, die auftretenden Dämpfe von SO_2 mittels Ätzkali weggenommen und in die Meßbürette zurückgeführt. Zwei Bestimmungen ergaben einen Gehalt an Äthylen von 0,2 %. Kohlenoxydgas wurde durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert. Zwei Bestimmungen ergaben folgenden Prozentgehalt: 1. 12,82 % und 2. 24,87 % CO. Diese Differenz scheint daher zu rühren, daß je nach der Höhe der Temperatur verschiedene Mengen CO bezw. CO_2 entwickelt werden.

In dem nach den Absorptionen zurückgebliebenen Gasrest sind also noch Wasserstoff, Methan und Stickstoff vorhanden. Die Bestimmung dieser Gemengteile wurde durch Verbrennung mit Sauerstoff in der Explosionspipette ausgeführt. 13,6 ccm des Gasrestes würden mit dem gleichen Volumen O vermischt und der Induktionsfunken durchschlagen gelassen; es trat aber keine Verpuffung ein, desgleichen nicht bei der halben Menge O. Bei etwa $^1/_3$ O der Gasmenge trat dann Explosion ein. Der Rückstand wurde darauf aus der Verbrennungspipette in die Meßbürette zurückgeführt und die Gesamtkontraktion bestimmt. Die durch Oxydation von CH_4 gebildete Kohlensäure wurde dann in der Ätzkalipipette absorbiert und der überschüssige Sauerstoff in der Phosphorpipette weggenommen.

Vom Gasrest angewandt	13,6	ccm
Zugefügt an O	4,3	„
Volumen	17,9	ccm
Volumen nach Verpuffung	15,3	„
Gesamtkontraktion	2,0	„
Kohlensäure	0,1	„
Überschüssiger O	—	

Von der gefundenen Gesamtkontraktion ist das doppelte Volumen CO_2 für Methan in Abrechnung zu bringen. Sumpfgas verbrennt nach der Gleichung $CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$. 1 Vol. CO_2 entspricht 1 Vol. CH_4. Die darnach verbleibende Kontraktion kommt auf Rechnung des Wasserstoffs; sie

ist mit $^2/_3$ zu multiplizieren ($2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$.) Da das in 100 ccm des ursprünglichen Gasgemisches enthaltene Volumen an Wasserstoff, Methan und Stickstoff 84,20 ccm beträgt, so muß H und CH_4 nach dem Verhältnis von 13,6 : 84,20 umgerechnet werden.

1. Analyse: In 100 ccm waren enthalten:

0,2	ccm	Äthylen
12,82	„	Kohlenoxyd
2,78	„	Kohlensäure
15,80	ccm.	
84,20	„	Wasserstoff, Methan und Stickstoff.

Die für 13,6 ccm gefundene Kontraktion bei der Verpuffung beträgt 2,6 ccm, davon sind in Abzug zu bringen für Methan das doppelte Volumen des gefundenen CO_2, also 0,2. Die für H verbleibende Kontraktion von 2,4 ist mit $^2/_3$ zu multiplizieren = 1,6. Mithin berechnet sich der Gehalt an Wasserstoff nach folgender Gleichung:

$$13{,}6 : 84{,}20 = 1{,}6 : x$$
$$x = 9{,}91 \text{ ccm H.}$$

Methan wird in analoger Weise gefunden:

$$13{,}6 : 84{,}20 = 0{,}1 : x$$
$$x = 0{,}62 \text{ ccm } CH_4.$$

Was nach der Addition der Werte für Methan, Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff an 100 ccm fehlt, wird als Stickstoff berechnet. Mithin verbleiben 73,67 ccm Stickstoff und Edelgase.

Eine zweite Bestimmung ergab folgendes:

Vom Gasrest angewandt	30,9	ccm
Zugefügt an O	9,7	„
Volumen	40,6	ccm
Volumen nach Verpuffung	24,9	„
Gesamtkontraktion	15,7	„
Kohlensäure	0,2	„
Überschüssiger O	—	„

Von der Gesamtkontraktion wird 0,4 für Methan abgezogen; für Wasserstoff verbleibt dann $15{,}3 \cdot {}^{2}/_{3} = 10{,}2$.

2. Analyse:

0,20 %	Äthylen
2,78 %	Kohlensäure
24,78 %	Kohlenoxydgas
27,76 %	
72,24 %	Wasserstoff, Methan und Stickstoff.

Berechnung von Wasserstoff:

$$30{,}9 : 72{,}24 = 10{,}2 : x$$
$$x = 23{,}84 \text{ ccm H.}$$

Berechnung von Methan:

$$30{,}9 : 72{,}24 = 0{,}2 : x$$
$$x = 0{,}47 \text{ ccm } CH_4.$$

Mithin verbleiben 52,07 ccm für Stickstoff nebst geringen Mengen von Edelgasen.

Fassen wir die Resultate nochmals zusammen:

	I.	II.
Schwere Kohlenwasserstoffe	0,20	0,20
Methan	0,62	0,47
Kohlensäure	2,78	2,78
Kohlenoxyd	12,82	24,78
Wasserstoff	9,91	23,84
Stickstoff nebst Edelgas	73,67	47,93
	100,00	100,00.

Eine Nebeneinanderstellung der beiden Analysen zeigt, daß die Mengen der einzelnen Gase nicht konstant sind. Immerhin ist der Nachweis ihrer Existenz beachtenswert.

Untersuchungen über die Destillationsprodukte anderer sächsischer Pechsteine.

Im folgenden mögen noch kurz die Destillationsprodukte anderer sächsischer Pechsteine betrachtet werden.

Es handelt sich vor allem um die Bestimmungen der Mengen der Destillate und der Basizität derselben mittels $\frac{n}{10}$ HCl.

Der grüne Pechstein von Meißen, der bei dem Dorfe Garsebach im Triebischtale in einer mächtigen Decke auftritt, ergab bei der trocknen Destillation des gepulverten Gesteins ein gelbliches, stark empyreumatisch riechendes, alkalisches Destillat, die graue Farbe des Gesteinspulvers war nach dem Glühen in fast reines Weiß übergegangen. Die Gewichtsabnahme betrug bei einer Substanzmenge von 175,65 g 12,06 g: die Zunahme in der tarierten Vorlage 8,9055 g. Somit wären also 3,1545 g als verflüchtigte Stoffe anzusehen. In dem Destillat konnte mittels Nesslers Reagenz Ammoniak nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von NH_3 und der charakteristische teerartige Geruch ließen mit großer Sicherheit auf stickstoffhaltige, organische Substanz schließen. Die Alkalinität des Destillates wurde mit $\frac{n}{10}$ HCl bestimmt. 10 ccm desselben verbrauchten 3,257 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

Das homogenste Aussehen zeigt der Pechstein der Corbitzer Schanzen bei Meißen. Eine Kohlenstoffbestimmung im Gesteinspulver ergab bei 9,9320 g Substanz 0,048 % C. Bei der Destillation ergaben 192,54 g des gepulverten Materials 15,13 g einer gelblich braunen Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruch und schwach alkalischer Reaktion. Mit Nesslers Reagenz wurde auch hierin NH_3 nachgewiesen. Eine Kohlenstoffbestimmung im Destillat ergab 0,64 % C bei 0,5038 g Substanz. Die Basizität des Destillates ist nur gering; 10 ccm verbrauchten 1,603 ccm $\frac{n}{10}$ HCl. Behrens[1]) hat im Pechstein von Corbitz ebenfalls organische Materie nachgewiesen; die beim Glühen von Dünnschliffen dieses Gesteins auftretenden dunklen Flecke führte er auf Kohle zurück, die aus organischen Einschlüssen gebildet wird.

Der Pechstein von Spechtshausen, westlich von Tharandt, zeigt im Handstück in einer fettglänzenden, schwarzen

[1]) Jahrbuch d. geol. Reichs-Anstalt XXI, 1871, 267.

Grundmasse zahlreiche Felsitkugeln von verschiedenster Größe. U. d. M. erscheinen in der dunkelgrauen Glasmasse als kristalline Ausscheidungen weiße Feldspäte, Quarz, Biotit und Zirkon, selten Hornblende. Die Glassubstanz ist durchspickt und übersät mit winzigen Körnchen und Pünktchen und Schnüren von Opaciten. Bei der Destillation ergaben 117,25 g Gesteinspulver 5,0375 g einer Flüssigkeit, die in allem den Destillationsprodukten der Meißner Pechsteine glich. An gasförmigen Destillationsprodukten entwichen 0,5675 g. Das Destillat gab mit Nesslers Reagenz dicken rotbraunen Niederschlag, der mit metallischem Na geglüht keine Berliner Blaureaktion zeigte.[1]) An $\frac{n}{10}$ HCl verbrauchten 10 ccm des Destillates 11,914 ccm.

Der Pechstein von Queckhain, südlich von Leisnig, läßt makroskopisch porphyrisch ausgeschiedenen Feldspat, Quarz und Biottafeln erkennen. U. d. M. zeigt er ferner noch ziemlich lange Säulen eines faserig gewordenen rhombischen Pyroxens von der Natur des Bronzits. Die Glasmasse enthält ebenfalls überaus zahlreiche winzige, schwarze Körnchen und Stäubchen. Die bei der Destillation in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit glich den bisher beschriebenen Destillaten aus Pechsteinen. Es konnte ebenfalls reichlich Ammoniak nachgewiesen werden. Die Menge des Destillates betrug bei 170,84 g Gesteinspulver 7,7335 g: außerdem hatten sich 0,5165 g verflüchtigt. 10 ccm desselben verbrauchten 15,70 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

Es bleibt noch der Pechstein von Planitz zu betrachten übrig. Er erscheint daselbst in einer grauen und einer schwarzen Varietät. In der Hauptmasse bestehen diese Pechsteine aus fast farblosem Glas, das mit Schlieren und Lappen braunen Glases herrliche Fluidalerscheinungen hervorbringt. Es ist übersät mit opaken Körnchen und winzigen Stäubchen. An Kristallausscheidungen finden sich

[1]) Es muß bemerkt werden, daß manche organische Stickstoffverbindungen mit Nesslers Reagenz ähnliche Fällungen geben wie Ammoniak.

Feldspäte und Quarze mit Glaseinschlüssen, ferner säulenförmiger monokliner Augit und bisweilen Olivin. Sehr häufig kommen hier noch Einschlüsse von faseriger Holzkohle vor, oftmals von Chalcedon umgeben. Die verkokten Holzteilchen zeigen noch deutliche Pflanzentextur. Nicht selten ist auch das Vorkommen von Felsitkugeln, die im Innern oft sternförmig mit Quarz, Chalcedon oder Carneol ausgefüllt sind. Beim Erhitzen des gepulverten Gesteins resultierten Destillationsprodukte mit den charakteristischen Merkmalen der oben beschriebenen. Mit Nesslers Reagenz fiel dicker rotbrauner Niederschlag. Gleichzeitig traten geringe Mengen eines grünlich weißen Niederschlags auf. Neben 6,25—7,21 % flüssiger Destillationsprodukte konnten noch 0,4—0,8 % gasförmiger bestimmt werden. 10 ccm der Destillate verbrauchten 21,35—25,00 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

Zusammenfassung.

Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen also im allgemeinen die Angaben der älteren Chemiker bezüglich der in Pechsteinen enthaltenen organischen Substanzen. Die nähere Bestimmung einzelner Bestandteile der nichtanorganischen Stoffe wurde in ausführlicher Weise nur an dem schwarzen Pechstein von Meißen durchgeführt. Es konnten dabei sowohl Basen, als auch Säuren festgestellt werden. Von den Basen gelang es, Ammoniak und solche der Pyridinreihe nachzuweisen. Die genaue Charakterisierung der Säuren war leider nicht möglich wegen allzu geringer Menge und wegen der fehlenden Einheitlichkeit derselben. Es lag vielmehr ein Gemisch organischer Säuren vor.

Die Art des Vorkommens und der Ursprung der organischen Materien in diesem vulkanischen Effusivgestein ist schwer zu deuten. Die Ansicht der älteren Chemiker (Delesse, Ficinus, Knox u. a.) geht dahin, daß es sich hierbei um Infiltrationsprodukte aus unterirdischen Gewässern handelt. Andererseits verneinen sie auch die Möglichkeit nicht, daß sie als ursprüngliche Bestandteile des Gesteins anzusehen sind.

Was Ammoniak anbetrifft, so steht es wohl fest, daß es im Laufe der Destillation erst gebildet wird. Ob es als solches in dem Gestein enthalten ist, konnte nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden; doch ist es wahrscheinlich. Dafür spricht auch das Vorkommen von NH_3 in Bimssteinen,[1]) die sich von den Pechsteinen nur durch ihre poröse Struktur unterscheiden. Von Bedeutung ist

[1]) Bolley, Ann. d. Chemie und Pharmacie **106**, 2 V.

ferner eine Angabe von Erdmann,[1]) der in nordischen Urgesteinen Ammoniakstickstoff nachweisen konnte, den er prinzipiell — der Entstehung nach — von dem im Carnallit enthaltenen (animalischen) Stickstoff unterscheidet. Was die Basen der Pyridinreihe betrifft, auf die der tabakssudähnliche Geruch der Destillationsprodukte des Pechsteins zurückzuführen ist, so ist es ausgeschlossen, daß sie in dem Gestein als solche vorkommen, denn sie finden sich weder in freiem Zustande noch als Salze in der Natur vor. Vielmehr ist anzunehmen, daß sie auf dem Wege der pyrogenen Synthese bei der Destillation gebildet werden, wie sie in ähnlicher Weise bei der trocknen Destillation von bituminösen Schiefern und Steinkohlen[2]) entstehen. Der Kohlenstoff, der in den Pyridinbasen in Form einer längeren Kette auftritt, kann als solcher nur von vormals lebender organischer Substanz abstammen. Dabei kann er phytogenen oder zoogenen Ursprungs sein. Jedenfalls aber ist der Verkohlungsprozeß der organogenen Stoffe bis zum Stadium der Kohlebildung vorgeschritten, natürlich in geringen Mengen. Beim Erhitzen des Gesteins entweichen dann Destillationsprodukte, die fast übereinstimmen mit denen der Steinkohlendestillation.

Sofern diese Destillationsprodukte ebenfalls an dem Pechstein von Planitz nachgewiesen werden können — und dies ist nicht zu bezweifeln — so läßt sich ihr Ursprung in oben dargelegter Weise erklären; denn hier handelt es sich tatsächlich um die Destillation geringer Mengen von verkohlten organischen Stoffen, die in dem Gestein als Einschlüsse vorhanden sind. Es sind kleine Partikel von verkohltem Holz mit deutlich erhaltener Pflanzentextur. Diese Kohleneinschlüsse pflegt man dahin zu erklären, daß es sich entweder um eingeschlossene Fragmente von durchbrochenen Steinkohlenflötzen[3]) handelt, oder daß die flüssige

[1]) Erdmann, Vorkommen von Ammoniakstickstoff im Urgestein, Berl. Ber. **29,** 1896, 1710.

[2]) Williams, Jahresber. Fortschr. d. Chemie 1854, 492; ebend. 1855, 552; ferner Thenius, ebend. 1861, 501.

[3]) v. Gutbier, Geognost. Beschr. des Zwickauer Schwarzkohlengebirges; ferner Cotta, Geognostische Wanderungen, Bd. **1,** 40 u. 94.

Gesteinsmasse bei ihrer stromartigen Ausbreitung sich über eine vorhandene Vegetation bewegte.[1])

Anders dagegen verhält es sich bei dem schwarzen Pechstein von Meißen, der bei den vorliegenden Untersuchungen in erster Linie berücksichtigt worden ist. Obwohl gerade dieses Gestein sehr häufig der Gegenstand vielseitiger und eingehender Untersuchungen gewesen ist und das Material zur Herstellung ganz unzähliger Handstücke geliefert hat, so hat man doch niemals makroskopisch irgendwelche Einschlüsse organischer Natur gefunden oder mikroskopisch irgendwelche kohlige Partikel in Präparaten nachweisen können, ebensowenig wie dies bei den kohlenwasserstoffhaltigen Obsidianen der Fall ist. Wenn nun trotzdem hier Destillationsprodukte auftreten, die für gewöhnlich nur durch Destillation organischer Stoffe gewonnen werden, so ist ihr Erscheinen hier in hohem Maße überraschend und die Frage nach ihrem Ursprung gibt wohl zu denken.

Die Entstehung der Gase ist wohl zum großen Teil auf die Zersetzung der nachgewiesenen organischen Substanzen zurückzuführen. Das Auftreten von flüssigen neben gasförmigen Destillationsprodukten macht die Vorgänge fast identisch mit den Erscheinungen der Steinkohlendestillation und Leuchtgasbereitung.

---

[1]) Jentzsch, N. Jahrb. f. Min. 1858, 655.

Untersuchung auf Radioaktivität.

Der schwarze Pechstein von Meißen wurde ferner auf Radioaktivität untersucht. Zu diesem Zwecke wurde das fein gepulverte Gesteinsmaterial auf einem Uhrschälchen zwischen die Metallscheiben eines Plattenkondensators gebracht, der mit einem äußerst empfindlichen Spiegelgalvanometer in Verbindung stand. Beim Öffnen des Stromes wurde kein Ausschlag an der Skala angezeigt. Ein analoger Versuch mit Uranylchlorid zeigte, daß eine etwaige, vorhandene Radioaktivität im Pechstein geringer ist als der tausendste Teil der Uranemanation, d. h. so gering, daß sie unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der Meßinstrumente iegt. Praktisch können wir sagen, daß der Pechstein nicht radioaktiv ist. Bisweilen wird im Dünnschliff des Pechsteins Apatit und Zirkon gefunden, die nach den neueren Untersuchungen von Strutt[1]) radioaktiv sind, wie auch die pleochroïtischen Höfe um Zirkon auf radioaktive Wirkungen zurückgeführt werden.

[1]) Strutt, Neues Jahrb. f. Min. 1907, **1**, 7; Mügge, Zentralblatt f. Min. 1907, 397.

Lebenslauf.

Ich, Martin Alexander Popp, bin geboren am 13. März 1883 zu Cunersdorf b. Kirchberg (Erzgeb.) und von evangelisch-lutherischer Konfession. Bis zu meinem 14. Lebensjahre besuchte ich die Bürgerschule zu Kirchberg. Darauf trat ich in die 3. Klasse der Realschule zu Crimmitschau ein und Ostern 1901 in die Obersekunda des Herzogl. Ernst-Realgymnasiums zu Altenburg, welche Anstalt ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich an der Universität Jena dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Nach dreisemestrigem Aufenthalt daselbst bezog ich die Universität Leipzig, woselbst ich meine Studien zu beendigen gedenke.

Allen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.